

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-202338

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/075	5 1 1		
	7/022			
	7/027	5 1 4		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
		7352-4M		3 6 1 S
審査請求 有 請求項の数8 (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-221650

(22)出願日 平成5年(1993)9月7日

(31)優先権主張番号 9 6 8 7 7 3

(32)優先日 1992年10月30日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN
ESS MASCHINES CORPO
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 クリシュナ・ジー・サクデブ

アメリカ合衆国ニューヨーク州12533、ホ
ーブウエルジャンクション、フェアビュー
ドライブ23

(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二層レジスト組成物を使用する光学リソグラフィによりサブミクロンパターンを形成する方法

(57)【要約】

【目的】 二層レジスト組成物中の0.5ミクロン以下の幅をもつマイクロリソグラフィ用像を形成するための方法の提供。

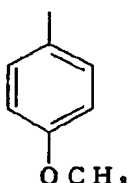
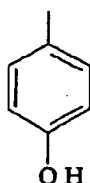
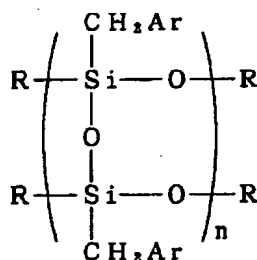
【構成】 この方法で用いるレジスト組成物は、単一成分の珪素含有ホトイメージ層と、上側にあるレジストの屈折率と同様の屈折率と高い光学濃度をもつポリマー下層とで構成される。この方法は、i-線(365nm)または深UV光(170~300nm)光源を使用して上部層にレリーフ像を形成し、これにつづいてポリマー下層へのレリーフ像のO₂ R I E転写ができるようになっている。

【特許請求の範囲】

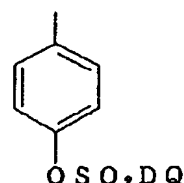
【請求項1】 (a) 基板に、露光する紫外線の波長で、約1.58～1.7の範囲の屈折率を有するポリマーの下層を付与し；そして

(b) この下層に、以下の式

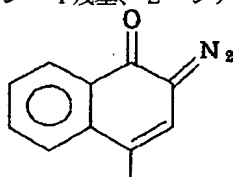
【化1】



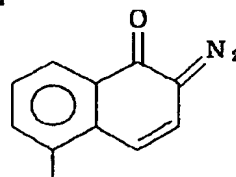
または



(3) DQは、それぞれ以下の式で表わされる、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基、2-ジアゾ-1-



または



(4) nは10～20の整数であり；そして

(5) p-ヒドロキシフェニル基／p-メトキシフェニル基／p-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基、2-ジアゾ-1-

(c) この感光性シルセスキオキサンポリマーを紫外線に露光して潜像を形成させ；

(d) この潜像を現像してシルセスキオキサンポリマーにレリーフを形成させ；そして

(e) このレリーフ像をO₂RIEによりポリマー下層に転写する、各工程からなる、少なくとも二つの層を有し、且つサブミクロンの形状を有するホトレジストレリーフ画像の作成方法。

【請求項2】 ポリマー下層が、露光する紫外線の波長で少なくとも1/μmの光学濃度を有する、請求項1記載の方法。

(式中、

(1) RはHまたはSi(CH₃)₃のいずれか、あるいはこれらの組み合わせであり；

(2) Arは独立して、それぞれ以下の式で表わされるp-ヒドロキシフェニル、p-メトキシフェニルまたはp-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5残基、またはこれらの混合物であり、

【化2】

ナフトキノ-5残基、またはこれらの混合物であり、

【化3】

【請求項3】 ポリマー下層が約1.58～1.62の範囲の屈折率を有する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 基板が珪素、シリコンオキサイド、シリコンナイトライド、およびガリウムアルセナイドよりなる群から選ばれる、請求項1記載の方法。

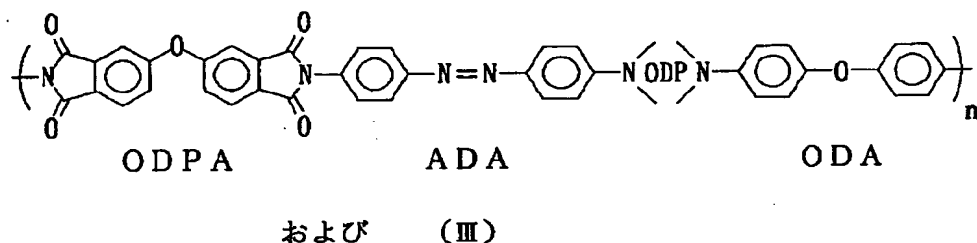
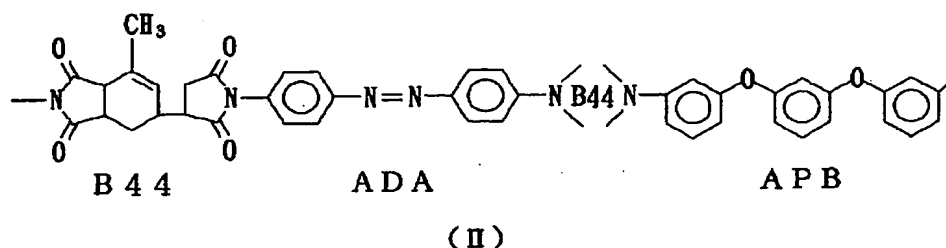
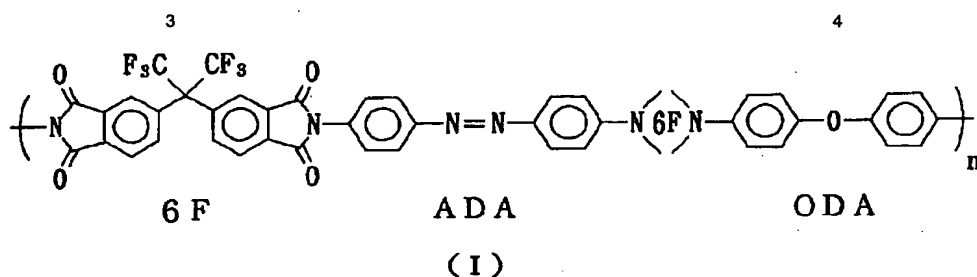
【請求項5】 ポリマー下層がハードベークされたノボラックポリマーおよびポリイミドよりなる群から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項6】 ポリマー下層が、基板上にポリアミド酸またはポリアミドエステルポリイミドプレカーサーをスピン塗布し、次いでベークすることにより形成させたポリイミドである、請求項5記載の方法。

【請求項7】 ポリマー下層が、ポリマー鎖の一部にアゾベンゼン(Ar-N=N-Ar)発色団を有するポリイミドである、請求項5記載の方法。

【請求項8】 ポリマー下層が、以下の式(I)、(II)および(III)よりなる群から選ばれたポリイミドである、請求項5記載の方法。

【化4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、共有結合をしたジアソナフトキノンスルホニルオキシ基を有するベンジルシルセスキオキサン樹脂からなるレジスト組成物を使用して、中および深UV放射線により0.5 μmより小さい寸法をもつマイクロリソグラフパターンを作成する方法に関する。さらに本発明は超高密度集積回路（VLSI）および超大規模集積（ULSI）半導体デバイスの製造の際に、ポリマー下層にサブミクロンの図形（feature）を転写するためこのような組成物をエッチバリアーマスクとして使用する二層リソグラフ法に関する。

【0002】

【背景技術】超高密度集積回路（VLSI）と超大規模集積回路（ULSI）の形成には、サブミクロンサイズのデバイスの高処理量製造に使用することのできるレジスト材料とリソグラフ法とが望ましい。ポジ型の、水性塩基で現像しうる、酸増幅法にもとづく単層ホトレジスト、およびこれを使用するリソグラフ法は良く知られている。高い開口値をもつレンズと組み合わせて短波長の露光用光源を使用するリソグラフ法では、酸増幅された単層レジストはサブミクロンの解像力を与えることができる。しかしながら、このような波長

での露光用装置の焦点深度は限られている。その上、酸増幅深UV（DUV）レジストは環境汚染にしばしば高い感受性を示し、レジスト材料の取扱いまたは貯蔵について特別な処置を必要とするのである。

【0003】高解像度パターンを得るための、単層レジストによる方法より優れた本発明の一つの改良方法は比較的うすい像形成層、典型的には1.0～1.5 μm厚みの平面化層上の0.2～0.4 μmの厚みをもつイメージング層を利用する二層リソグラフ法を必要とする。このような方法において、上層のレジスト材料はいくつかの基本的な特性要件を満たさねばならない。これらには高解像度、良好な画質、下層中にレジストパターンを乾式エッチ転写後の低バイアス（bias）に対する高いO₂エッチ抵抗性、プロセスの再現性、および高処理量のための集中製造の適合性などが含まれる。光生成した酸の増幅作用に基づかない既存のレジスト組成物は、水銀アークDUVステッパーによる経済的処理量に必要な感度を有しない。このような組成物はまたエキシマレーザーによるDUV光源にも有効性が限定されている。

【0004】本発明の二層レジスト法による別の改良は光学的な干渉作用の抑制に関するものである。反射性の表面またはラインエッジ上の単色光によるパターン露光は、入射光と干渉する界面反射によりレジスト内部に定

常波を生ずることが一般に知られている。この散乱と干渉の両効果は、レジストの解像力に不都合な作用をし、サブミクロンの寸法に必要なライン幅のコントロールに大きな問題となる。光散乱と界面反射に伴うこれらの問題を解決するためにもっとも普通に用いられたアプローチの1つは下層中に吸収性の色素を添加することである。しかしながら、下層に添加された色素は下層／基板界面の反射を減少するには効果的であるが、像形成用レジスト／下層界面の反射を減少するのには効果的でない。

【0005】従って、二層オーバーレイレジストのための前記の要求に加えて、平面化下層はまたある種の特的な基本的光学特性をもたねばならない。下層にとって界面反射と散乱効果により生ずるライン幅コントロールの問題を無くすための重要な2つの要件は、(a) 上部レジストの露光波長における高い光学密度；(b) 上部レジスト層の屈折率と一致する屈折率、である。

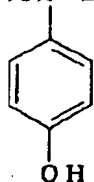
【0006】

【発明の要点】本発明の1つの目的は、サブミクロンに適用するための、ジアゾナフトキノンベースの珪素含有レジストを用いた光学露光を使用する二層リソグラフィ法を提供することである。本発明の別の目的は、VLSIおよびULSIデバイスの高処理量で集中製造するための、低コストで、高感度の、環境的に安定な珪素含有レジストによる改良された二層リソグラフィ法を提供することである。

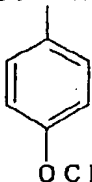
【0007】さらに本発明の目的は、i線(365nm)、またはエキシマレーザーDUVあるいは広域DUV(約170~300μmの波長範囲)露光を使用し、2μmまでの厚みのポリマー下層を通じたO₂RIEによる垂直な壁断面をもつシャープな0.35μmと0.20μmの図形を描くための、新規な珪素含有レジストを用いた二層リソグラフィ法を提供することである。

【0008】なお別の本発明の目的は高コントラストの珪素含有レジストを露光波長における高い光学密度と屈折率がこの珪素レジストのそれと一致するポリイミド下層と組み合わせて使用する、改良された二層レジスト構造を提供することである。本発明の別の目的は、ポリマー下層中に線幅の偏りまたは変化なしに、サブミクロンのレジストパターンのエッチ転写をするための改良された二層リソグラフィ構造を提供することである。

【0009】さらに本発明の目的は、大きなプロセスラ

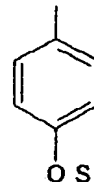


(II)



(III)

または



(IV)

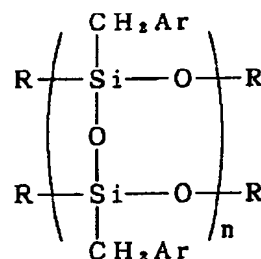
【0012】(3) DQは、それぞれ以下の式で表わされる、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基(4-

チチュードをもち、そして解像力とO₂反応性イオンエッチング(RIE)によるポリマー下層中(この下層は処理サイクル後に容易にストリップし得る)への、レジストパターンのシャープな転写の点で機能的に一貫性をもつ、高感度の高コントラスト珪素含有レジストを提供することである。本発明はまた珪素含有レジストを使用し、g線(436μm)、i線、またはエキシマレーザーDUV露光によって、2μm厚みまでの可溶性ポリイミド中にO₂RIEにより、リフトオフ用に使用するアンダーカットな断面をもつサブミクロンパターンを描くための、二層リソグラフィ法を提供するものである。

【0010】【具体的説明】本発明によれば、サブミクロンのリソグラフィパターンは、係属中の米国特許第07/876,277号に開示の感光性珪素含有レジスト組成物から選ばれたものの1つを使用して形成することができ、この開示を参照により本明細書中に組入れる。

【0011】このような組成物は、以下の式により表わされる置換ポリマー〔p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5-ニルオキシ)シルセスキオキサン〕よりなる群から選ばれた、ジアゾナフトキノ基により部分的にエステル化されたシルセスキオキサンポリマーを含有するフェノール性のヒドロキシからなる：

【化5】



式中、(1) RはHまたはSi(CH₃)₃のいずれかであり、(2) Arは独立して、それぞれ以下の式で表わされる、p-ヒドロキシフェニル、p-メトキシフェニル、またはp-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5-ニルオキシ)フェニルであり、

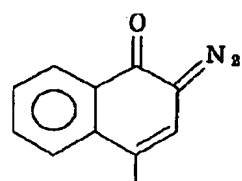
【化6】

DQ)または2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5残基(5-DQ)またはその混合物であり、

7

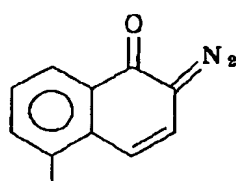
8

【化7】



(V)

または



(VI)

(4) n は10~20の整数であり；そして(5) p -ヒドロキシフェニル基/ p -メトキシフェニル基/ p -(2-ジアゾ-1-ナフトキノンスルホニルオキシ)フェニル基のモル比は67:25:8から60:25:15の範囲であり、64:30:6から58:30:12までの範囲内である。

【0013】OH:OCH₃:OSO₂DQの相対比を、OH 58~67%、OCH₃ 25~30%、そしてOSO₂DQを6~15%の狭い範囲内に維持したとき、これらから誘導される二層レジストは比較的低い露光量で中UV放射線を使用して、極めて小さいサブミクロン画像の解像に有用であるということが予期せずに見出された。またOH:OCH₃:OSO₂DQの相対比を、OH 58~67%、OCH₃ 25~30%、そしてOSO₂DQを6~12%のせまい範囲内に維持したとき、これらから誘導される二層レジストは比較的低い露光量で深UV放射線を使用して、極めて小さいサブミクロン画像の解像に有用であるということも予期せずに見出された。メトキシ基の相対的比率が範囲の上限、すなわち約30%であるときは、OSO₂DQ基の下限の相対比、すなわち約6~8%が好ましい。

【0014】また、レジストは高度の再限特性と高いプロセスラチチュードとを示すものである。特に、これらの組成物から誘導されたレジストフィルムは、i-線放射線で0.25 μ mの解像力またはエキシマレーザーDUV放射線で0.2 μ mの解像力を、約15~20 mJ/cm²より少ない露光量で与え得ることが認められた。さらに、これらの高解像性のパターンは種々の下層、たとえばベークしたノボラック樹脂類、可溶性ポリイミド、たとえばCiba-Geigy Probimide XU-9307、またはポリイミド鎖中にヘキサフルオロイソプロピリデン基[>C(CF₃)₂]を含むDupont RC2566、低い熱膨張係数(低TCE)BPDA-PDAを含むその他のポリイミド、および高い光学的濃度と上部のレジストに一致した屈折率とを有するその他のポリイミド下層などにO₂RIEエッチで転写することができる。

【0015】本発明の一実施態様によれば、感光性の珪素含有ポリ(p-ヒドロキシベンジル-シルセスキオキサン- α -p-メトキシベンジル-シルセスキオキサン)は、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5-スルホニルクロライド、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4-スルホニルクロライド、またはこれらの混合物を、ポリ(p-ヒドロキシベンジル-シルセスキオキサン- α -p-

メトキシベンジル-シルセスキオキサン)のフェノール性ヒドロキシ基と反応させることにより生成される。この出発材料のシルセスキオキサン樹脂とその製造法は、Sugiyama氏他の米国特許第4,745,169号中で述べられている。

【0016】本発明によれば、出発材料のポリ(p-ヒドロキシベンジル-シルセスキオキサン- α -p-メトキシベンジル-シルセスキオキサン)は、Sugiyama特許中で用いられた(CH₃)₃SiClヨウ化ナトリウム、およびアセトニトリルの代わりに、Hefferon氏他により、IBM Technical Disclosure Bulletin, 34, 313 (1991)で述べられているような、ボロントリプロマイドを使用するポリ(p-メトキシベンジル-シルセスキオキサン)の部分的脱メチル化によって得られる。ボロントリプロマイド(BBr₃)の媒介によるメトキシ基の脱メチル反応で水酸基を形成させることは文献中、たとえば、J. F. W. McComie と M. L. Watts, Chem. Ind., 1658 (1963); J. F. W. McComie と M. L. Watts, Tetrahedron, 24, 2289 (1968)、などで良く知られている。

【0017】本発明の目的のため、出発樹脂のポリ(p-ヒドロキシベンジル-シルセスキオキサン- α -p-メトキシベンジル-シルセスキオキサン)は、ヒドロキシ基70~75%とメトキシ基25~30%とを含んでいる。感光性のジアゾナフトキノ基は、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4-スルホニルクロライドを、有効なフェノール性ヒドロキシ基の8~15%と反応させることによりこのポリマーに結合される。

【0018】3000~3500 Åの厚みの4-DQベースのレジストフィルムは、約20 mJ/cm²以下の露光量を使用しi-線またはエキシマレーザーDUV光源によりパターン形成することができる。0.25 μ mの解像力が現像中のフィルム薄層化約5%以下で得られた。3500 Å厚みの5-DQベースのレジストフィルムは、約30 mJ/cm²以下の露光量を使用しg-線光源によりパターン形成することができる。0.45 μ mの解像力が現像中のフィルム薄層化約5%以下で得られた。

【0019】本発明によれば、珪素含有の二層レジスト組成物を使用する一次的のサブミクロンリソグラフィパターンの形成方法は以下の利点を備えている。レジスト処方物は増感剤または溶解抑制剤の添加を要しない成分ポリマー系から誘導される。シリコンウエハーまたは有機ポリマー層上に1500から4000 Åの範囲の厚みにまでスピン塗布することにより、欠陥のない

フィルムを形成することができる。レジスト処方物は、特別な取扱い、保存、または処理コントロールなどを要することなく、環境に対し安定である。

【0020】このリソグラフパターンは残留物の生成なしに、また像の鮮明度を実質的に失うことなくO₂RIEによりポリマー下層中に転写することができる。この珪素含有レジストのサブ-ハーフミクロンパターンの転写エッチングに適するポリマー下層には、BPDA-PDAのようなポリイミド誘電体、またはCiba-Geigy 287

もしくはDuPont RC2566のような可溶性ポリイミドなどの知られた市販の組成物を含むハードベークしたノボラックジアゾナフトキノンのレジストが含まれる。

【0021】本発明の好ましい実施態様によれば、下層は上部レジストの像露光に使用される波長において、約1.0~2.0/ μ mの範囲内の高い光学濃度を有している。また、屈折率はレジストの屈折率1.59と同様である。これらの各特性は光学的な干渉効果の抑止に有用であり、既知のものより優れた改良点である。マトリクス樹脂に色素を加えることによる既知の解決法はいくつかの欠点を有している。色素はポリマーマトリクスと非相容性であって、相分離を起こしフィルムの質を損ねる。色素は熱安定性が悪いのでソフトベーク中に分解または昇華を生じ吸収性を失う。溶剤中での色素の溶解性が悪いので、保存中に液からの色素が結晶化する。

【0022】二層レジストの別の応用は、個々のチップにしようとするウエハーの末端バイアレベルで、比較的厚いポリイミドまたはその他の中間層誘電体のあるいは不動態化層のパターン化することである。通常のスライシング操作では、ポリマーの弾性と柔軟性のため端部でポリマーをきれいに切断できない傾向がある。切断操作はポリマーまたは多層構成体の層間剥離をしばしば生ずる。

【0023】本発明の二層レジスト組成物は、400℃で硬化させた低TCEのBPDA-PDAポリイミドの6~10 μ m厚みの不動態化表面層を有するウエハー上に塗布された、2 μ m厚みのレジスト層として有効に使用することができる。i-線、広域線、g-線、または中-UV放射線によりレジストに像形成して40~50 μ mまでの幅の画線をもつ切り目パターンを作った後、このパターンを現像する。つぎに下側のポリイミドをO₂RIEを使用してエッチングすることができる。RIEは、レジストが完全にエッチングされるまでガス混合物をCF₄/O₂または本質的に純CF₄に変えることにより、約2 μ mまでSiO₂に継続することもできる。

この操作の後でダイヤモンド鋸を使用する標準的な切断を行うと、高い完全性をもつきれいにカットされたチップが得られる。

【0024】本発明の好ましい具体化例によれば、二層レジスト用に使用される下層ポリマーは以下の独自の特徴を有している。

(a) レジストの露光波長(i-線、365nm)で吸収するため適切な発色団がポリマー構造の一体部分であり、従来技術のような添加物ではない。

(b) 下層ポリマーは200℃より大きな高い熱安定性をもち、高温でのベーク後でも必要な吸収特性を保持している。

(c) 硬化したフィルムの光学濃度は365nmで1/ μ mより高い。

(d) 下層の屈折率は約1.58~1.62で、これはレジストの1.59~1.60と同様である。

(e) この下層は処理後溶剤を用いて容易にストリップすることができる。

【0025】これらの各特性は、ポリイミドの鎖状構造中にアゾベンゼン(Ar-N=N-Ar)結合をもつ一般式IXとXを有するポリイミドにより達成することができる。このポリイミドは、代表的な構造VIIとVIIIにより示される対応するポリアミド酸またはポリアミドエステルプレカーサーから作られ、これらのものはN-メチルピロリドン(NMP)、ジグリム、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、およびメトキシ-2-プロパノールのような非反応性の高沸点溶媒中で、芳香族ジアミンと芳香族または脂肪族のジ酸無水物との標準的な縮合重合反応によって合成される。

【0026】本発明による好ましいポリイミド下層用の典型的なジ酸無水物とジアミンには、2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン酸無水物(6FDA); 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロール)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(B4400); 4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、および4,4'-オキシジアニリン(ODA)またはその3,4'-および3,3'異性体; 4,4'-アゾジアニリン(ADA); 1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)などが含まれる。以下の各構造は、本発明の目的に適した下層ポリマーの好ましい化学式の代表的な例として示すものである。

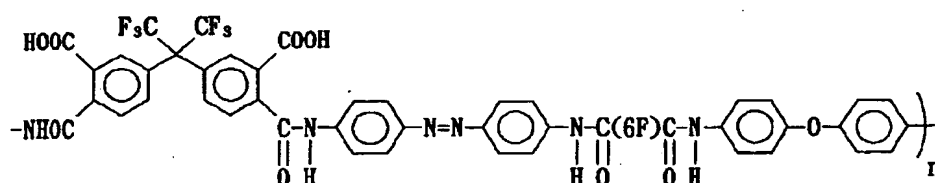
【0027】

【化8】

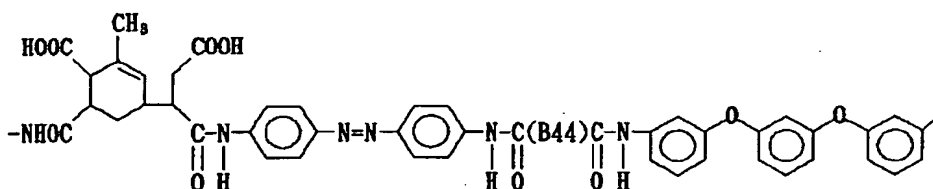
11

12

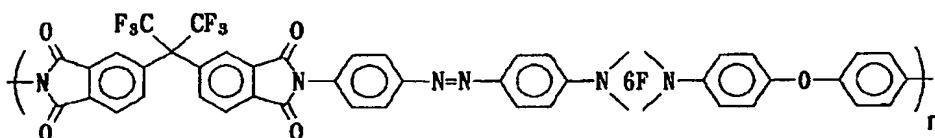
構造Ⅶ-6FDA/ADA/ODA、ポリアミド酸6FDA/4,4'-アゾジアニリン/4,4'-オキシジアニリン



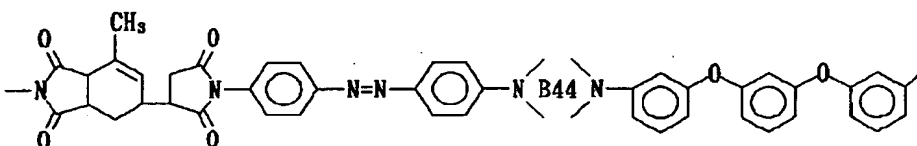
構造Ⅶ-B4400/ADA/APB、ポリアミド酸B4400/4,4'-アゾジアニリン/3,3'-アミノフェノキシベンゼン



構造Ⅸ-6FDA/ADA/ODA、ポリイミド、このものは1.598の屈折率を有している



構造Ⅹ-B4400/ADA/APB、ポリイミド、このものは1.580の屈折率を有している



【0028】

40 【表1】

ポリイミド下層とジアゾナフトキノン-ノボラックベースのハードバークした下層の屈折率およびUV吸収特性の比較。

下 層	屈折率	厚み (μm)	365nmでの光学密度 ($1\mu\text{m}$ 当り)
バークしたノボラックレジスト	1.678	1.16	0.3
ポリイミド			
6FDA/ADA-ODA	1.598	1.03	2.1
B4400/ADA	1.62	2.03	
B4400/ADA-APB	1.58	1.34	1.9
B4400/ADA-NDA	1.61	1.07	2.0
6FDA-B4400/ADA-ODA	1.605	1.10	2.0

以下の各実施例は本発明の実施の好ましい態様を示すものである。

【0029】〔実施例1〕ポリ-（p-メトキシベンジルシルセスキオキサン）のボロントリプロマイド（BB_{r3}）による脱メチル化により、75：25の比率で基OHとOCH₃を有するポリ-（p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン）を調製した。添加ロート、還流コンデンサー、および機械攪拌器を備えた三つ首フラスコに、ジクロロメタン450mlとポリ-（p-メトキシベンジルシルセスキオキサン）100g（0.63モル）を入れる。混合物をアルゴン下に室温で攪拌してすべての固体を溶解し、ついでフラスコをドライアイス/アセトン浴（-78℃）中で冷却する。試薬級のBB_{r3} 44.5ml（0.473モル）を穏やかに攪拌しながらアルゴン雰囲気下に滴加する。BB_{r3}の添加完了後冷却浴を取り去り、反応混合物を2時間攪拌し、その後脱イオン水250mlを徐々に加えて十分に混合した。

【0030】放置後分離した水を傾斜により除き、残留する固体をテトラヒドロフラン（THF）220ml中に溶解し、次いでこれに脱イオン水80mlとジエチルエーテル80mlを添加する。分液ロートを使用して有機層を取り出し、脱イオン水80ml、次いで飽和食塩水80mlで順次洗い、次に無水硫酸マグネシウムで乾燥し濾過した。溶剤を回転エバポレーターで真空下に除去し、濃縮物をアセトンに溶解し再度溶剤を回転エバポレーターで除去した。最後に溶剤とその他揮発性物質の根拠を高真空に一晩排気することによって除去し、固体として最終生成物を得た。NMR分析はそれぞれ75：25の-OH/-OCH₃比を有する、構造1に一致した。

【0031】〔実施例2〕それぞれ63.5：25.0：11.5のOH/OCH₃/4-OSO₂DQ比を有する、ポリ-〔p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサ

ン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-（1-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルオキシ）-ベンジルシルセスキオキサン〕を前述の方法により合成した。この物質は米国特許出願第07/876,277号で述べられたように、炭酸ナトリウムの存在下水性アセトン溶液中で、実施例1の出発原料中の用いるフェノール性ヒドロキシ基を、1-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルクロライドとの反応により部分誘導化することにより調製される。

【0032】〔実施例3〕それぞれ63.0：25.0：12.0のOH/OCH₃/5-OSO₂DQ比を有する、ポリ-〔p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-（1-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ）-ベンジルシルセスキオキサン〕を前述の方法により合成した。この物質は米国特許出願第07/876,277号で述べられているように、炭酸ナトリウムの存在下水性アセトン溶液中で、実施例1の出発原料中の用いるフェノール性ヒドロキシ基を、1-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとの反応により部分誘導化して調製される。

【0033】〔実施例4〕代表的な高感光度i-線用レジスト組成物は、それぞれ63：25：12のOH/OCH₃/4-OSO₂DQ比を有する、感光性のポリ-〔p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-（2-ジアゾ-1-ナフトキノン-4-スルホニルオキシ）-ベンジルシルセスキオキサン〕を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PM-アセテート）中に、15% w/w固体の溶液となるよう溶解させて調製した。この液を0.2 μm 隔膜フィルターにより濾過し、そしてフレオン中のヘキサメチルジシラザン（HMDS）の蒸気に当て、ついで90℃の熱板上で1

～2分ベークして約3000～4000Åの厚みを有するフィルムを形成させ、予め表面を変性させたシリコンウエハー上に2000rpmで30秒間スピン塗布した。

【0034】0.45NA i-線(365nm)光源またはエキシマレーザーDUV光源により、約15～20mJ/cm²以下の露光量で像露光し、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド(TMAH)の0.18N水溶液により45～60秒現像し、0.35より良好な解像性を有する優れた画質を得た。このような条件下で、未露光レジストの薄層化は典型的には5%以下である。ハードベークしたノボラックまたはポリイミドからなる、ポリマー下層上にレジストコーティングを形成させた二層法用の別の態様において、レジストパターンは単一ウエハーエッチング装置でO₂RIEにより下層中に転写され、解像性の失われないシャープな画像を生成した。

【0035】〔実施例5〕同様に、実施例3の感光性ポリマー(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-コー-p-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5-スルホニルオキシ)ベンジルシルセスキオキサンから誘導されたレジスト組成物を、100mJ/cm²の露光量でg-線(463nm)露光を用いて評価した。レジスト現像処理の間の薄層化がほとんどない0.4～0.45μmの解像性を有する優れた画質のパターンが再び得られた。

【0036】〔実施例6〕一般式VIIのポリアミド酸を以下のようにして合成した。4,4'-ジアミノアゾベンゼン(ADA)2.12g(10ミリモル)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)2.2g(10ミリモル)とを、N-メチルピロリドン(NMP)65mlとジグライム10mlの混合物中に溶解した。この液に2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン酸無水物(6FDA)8.88g(20ミリモル)を、乾燥N₂下に攪拌しつつ固体のまま添加した。添加の速度を調節して、反応温度を35℃以下に維持した。酸無水物の全量添加後、反応混合物をポリアミド酸の粘性溶液が生成するまで6時間室温で攪拌した。これを1μmの隔膜フィルターにより濾過し、使用するまで冷蔵庫で保存した。

【0037】〔実施例7〕実施例6のポリアミド酸VIIからなるポリイミドの薄いフィルムの下層は以下のようにして調製される。シリコンウエハーをO₂プラズマで清浄化し、そして95:5のエタノール/水混合物中の3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A1100)の0.1%溶液により表面処理した。実施例6のポリマー液を3000rpmで45秒間スピン塗布し、そして85℃で15分間、次いで150℃で20分間、次に230℃で30分間ベークし、IXで示される構造をもつ1.05μm厚みの欠陥のないポリイミドフィルムを形成させた。このフィルムの屈折率は1.598であることが

認められた。UVスペクトルを測定するため同様のフィルムを石英板上に形成させた。230℃のベーク後このポリイミドフィルムの365nmでの光学濃度(OD)は2.1/μm(フィルムの厚みの1ミクロン当りOD=2.1)と測定された。

【0038】〔実施例8〕構造VIIIの代表的なポリアミド酸を以下のようにして合成した。4,4'-ジアミノアゾベンゼン(ADA)2.12g(10ミリモル)と3,3'-(ジアミノフェノキシ)ベンゼン(APB)2.92g(10ミリモル)とをメトキシ-2-プロパノール65ml中に溶解した。脂肪酸ジ無水物B44005.28g(20ミリモル)を、このジアミン溶液に不活性雰囲気下に攪拌しながら、温度上昇が32℃を超えないようにして10分間にわたって添加した。ジ酸無水物の添加完了後、反応混合物を6時間攪拌し、次いでγ-ブチロラクトンの10mlで希釈し、1μmの隔膜フィルターにより濾過した。

【0039】〔実施例9〕実施例8のポリアミド酸VIIIからなるポリイミド下層を以下のようにして調製した。シリコンウエハーをO₂プラズマで清浄化し、そして95:5のエタノール/水混合物中の3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A1100)の0.1%溶液で表面処理した。実施例8のポリマー液を3000rpmで45秒間スピン塗布し、85℃で15分間、次いで150℃で20分間、次に230℃で30分間ベークし、Xで示される構造をもつ1.34μm厚みの欠陥のないポリイミドフィルムを形成させた。このフィルムの屈折率は1.58であることが認められた。UVスペクトル測定のため石英板上に同様のフィルムを形成させた。230℃のベーク後、このポリイミドフィルムの365nmでの光学濃度は1.9/μm(フィルムの厚み1ミクロン当りOD=1.9)であることが認められた。

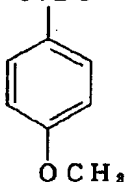
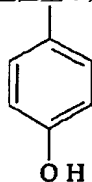
【0040】〔実施例10〕以下は、ハードベークしたノボラック下層中にサブ-ハーフミクロンのパターンを描画するための、i-線露光源による代表的な二層リソグラフ法を示している。シリコンウエハーをO₂プラズマ清浄化し、そしてジアゾナフトキノ-ノボラックベースのレジスト塗膜をスピン塗布し、次いで230℃でベークして1.2μm厚みの下層を形成させた。18%w/wの固体分をもつ像形成用の珪素含有レジスト溶液は、実施例2の感光性ポリマーをPM-アセテート中に溶解し、1μm隔膜フィルターで2回、0.45μmフィルターで2回、そして次に0.2μmフィルターで順次濾過することにより調製した。このレジスト液をハードベークしたノボラック下層上に3000rpmで30～45秒スピン塗布し、そして熱板上で90℃で60秒間ベークして、約0.3nmの厚みをもつ二層構造体を構成するフィルムを形成させた。

【0041】この二層構造体を0.45NA i-線ステッパーを使用し約15～20mJ/cm²の露光量で像露光

した。0.18N水性TMAH中で60秒現像し、次いで水でリンスして優れた画質のサブミクロンレジストパターンを得た。未露光フィルムの厚み損失は現像工程中約5%以下であった。高められた温度での乾燥後、レジストパターンをRF出力100w、圧力7.5mトル、酸素流量40~45sccmを用いるダイオード型の反応性イオンエッチング装置により、下層にO₂RIE転写した。これらの条件で、ハードベークした1.2μmのノボラック下層をエッチングするのに約12~14分を必要とした。エッチングされたパターンのSEM顕微鏡写真は垂直壁の外形をもつ、シャープな0.35~0.4μmのラインとスペースの形状(features)を示した。

【0042】〔実施例11〕以下は、365nmにおいて高い光学温度をもちかつ上側にある珪素含有レジストと同様の屈折率を有するポリマー下層中に、サブミクロンパターンを描画するための代表的な二層リソグラフィ法を示す。実施例6の6FDA-ADA-ODAポリアミド酸処方を、予めO₂プラズマ清浄化したシリコンウエハーに2000rpmで45秒間スピン塗布し、そして実施例7で述べたようにベークして1.3μm厚みのポリイミド下層を形成した。実施例10で述べた像形成用珪素含有レジスト処方を、3000rpmで30秒間スピン塗布し熱板上で90℃で60秒間ベークした。

【0043】この二層構造体を0.54NA i-線ステッパーを使用し約70mJ/cm²の露光量で像露光した。0.12N TMAHにより60秒間現像し次いで脱イオン水でリンスすることにより、像形成用レジスト層に優れた画質のサブミクロンのラインとスペースの形状が得られた。これらの処理条件下で未露光のレジストフィルム厚みに検知し得る減少は認められなかった。SEM顕微鏡写真は定常波またはエッジの荒れなどの形跡のないなめらかな側壁断面を示した。この像形成用レジストのパターンがRF出力300~400wと5~15mトルの圧力とを使用するAME 5000装置で、約2分間磁気強化O₂RIEにより下層に転写された。ウエハー断面のSEM顕微鏡写真は、バイアス像またはライン幅の変化のない垂直壁の外形をもつ、0.25~



【0046】(3) DQは、それぞれ以下の式で表わされる、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基、2-ジアゾ-1-ナフトキノ-5残基、またはこれらの混

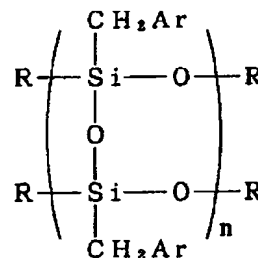
0.35μmのシャープな形状を示した。

【0044】以下はDUV露光用光源を使用する典型的な二層リソグラフィ法を示している。1.1μm厚みのハードベークしたノボラック下層と、0.3μm厚みのシリコンレジストとから構成される。二層構造体を、実施例10で述べたように、シリコンウエハー上に形成させた。レジストを0.45NAエキシマレーザーステッパーで約20mJ/cm²のDUV放射線に像露光し、ついで0.18N TMAHで60秒間現像しその後脱イオン水でリンスした。高められた温度で乾燥後、レジストパターンを実施例10と11で述べたようにO₂RIEにより下層中に転写した。エッチングしたパターンのSEM観察で、垂直壁の外形をもつものライン幅に変化のない、シャープな0.2μm相当のラインとスペースの形状が示された。

【0045】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

1) (a) 基板に、露光する紫外線の波長で、約1.58~1.7の範囲の屈折率を有するポリマーの下層を付与し；そして(b) この下層に、以下の式

【化9】

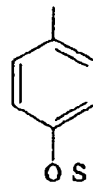


(式中、

(1) RはHまたはSi(CH₃)₃のいずれか、あるいはこれらの組み合わせであり；

(2) Arは独立して、それぞれ以下の式で表わされるp-ヒドロキシフェニル、p-メトキシフェニルまたはp-(2-ジアゾ-1-ナフトキノ-4残基)フェニルであり；

【化10】

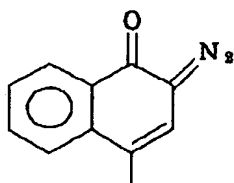


または

化合物であり、

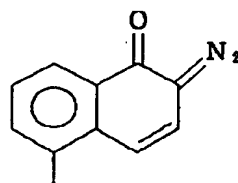
【化11】

19



または

20



(4) n は10～20の整数であり；そして
 (5) p -ヒドロキシフェニル基/ p -メトキシフェニル基/ p -(2-ジアゾ-1-ナフトキノンスルホニルオキシ)フェニル基のモル比は67：25：8から58：30：12の範囲である)、を有するジアゾナフトキノン基により部分的にエステル化されている、感光性のヒドロキシ芳香族シルセスキオキサンポリマーからなる組成物で上塗りし；

(c) この感光性シルセスキオキサンポリマーを紫外線に像露光して潜像を形成させ；

(d) この潜像を現像してシルセスキオキサンポリマーにレリーフを形成させ；そして

(e) このレリーフ像を O_2 R I Eによりポリマー下層に転写する、各工程からなる、少なくとも二つの層を有し、且つサブミクロンの図形を有するホトレジストレリーフ画像の作成方法。

【0047】2) ポリマー下層が、露光する紫外線の波長で少なくとも1/ μ mの光学濃度を有する、前項1記載の方法。

3) ポリマー下層が約1.58～1.62の範囲の屈折率を有する、前項1記載の方法。

4) 基板が珪素、シリコンオキサイド、シリコンナイトライド、およびガリウムアルセナイドよりなる群から選ばれる、前項1記載の方法。

5) ポリマーが約2 μ mより大きくない厚みをもつ、前項1記載の方法。

【0048】6) 感光性シルセスキオキサンポリマーが、約15%～約20%の固体分をもつプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液から付与される、前項1記載の方法。

7) 感光性シルセスキオキサンポリマーを、中または深UV光で像露光させる、前項1記載の方法。

8) ポリマー下層がハードベークされたノボラックポリマーおよびポリイミドよりなる群から選ばれる、前項1記載の方法。

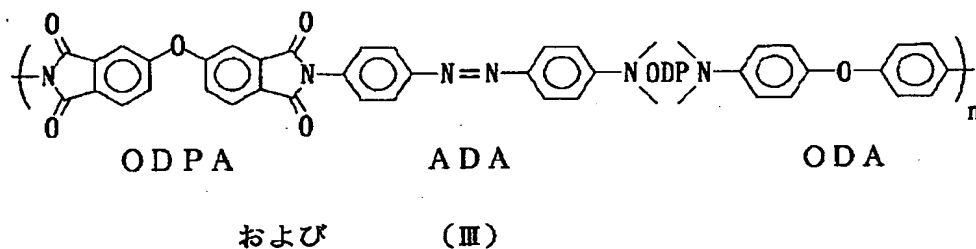
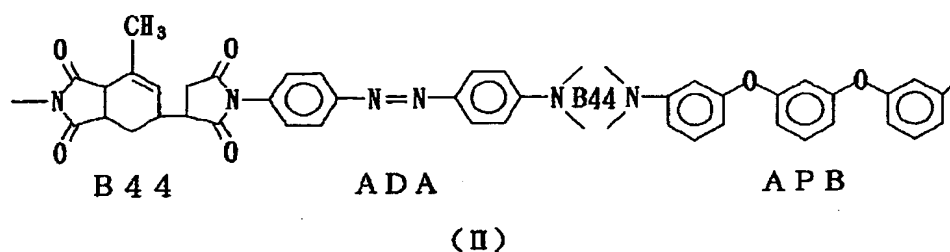
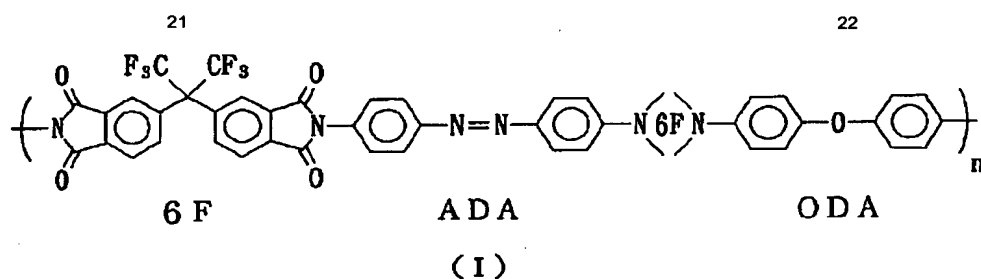
9) ポリマー下層が、基板上にポリアミド酸またはポリアミドエステルポリイミドプレカーサーをスピン塗布し、次いでベーキングすることにより形成させたポリイミドである、前項8記載の方法。

【0049】10) ポリマー下層が、ポリマー鎖の一部にアゾベンゼン($Ar-N=N-Ar$)発色団を有するポリイミドである、前項8記載の方法。

11) ポリマー下層が、以下の式の(I)、(II)および(III)よりなる群から選ばれたポリイミドである、前項8記載の方法。

【0050】

【化12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
	7/26	5 1 1	7124-2H	
H 0 1 L 21/027				
(72)発明者 プレムラータ・ジャガンナートン アメリカ合衆国ニューヨーク州12563. パ ターソン. カロリンウェイ41			(72)発明者 ハルバンズ・サクデブ アメリカ合衆国ニューヨーク州12533. ホ ープウエルジャンクシオン. フェアビュー ドライブ23	
(72)発明者 ロバート・ラング アメリカ合衆国ニューヨーク州12569. プ レザントバリー. アール・デー2. ボッ クス286			(72)発明者 ラトナム・ソーリヤクマーラン アメリカ合衆国ニューヨーク州12524. フ イツシユキル. ラウデンドライブ15-3デ イー	
			(72)発明者 ジョウエル・アール・ホイッテイカー アメリカ合衆国ニューヨーク州12466. ポ ートユーイン. イーストスタウトアベニ ュー125	